



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 36 940 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
H 01 L 33/00
// C09K 11/08

⑳ Aktenzeichen: 100 36 940.5
㉔ Anmeldetag: 28. 7. 2000
㉕ Offenlegungstag: 7. 2. 2002

DE 100 36 940 A 1

㉑ **Anmelder:**

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische
Glühlampen mbH, 81543 München, DE; OSRAM
Opto Semiconductors GmbH & Co. oHG, 93049
Regensburg, DE

㉒ **Vertreter:**

Pokorny, G., Rechtsanwalt, 81543 München

㉓ **Erfinder:**

Bokor, Dieter, 82024 Taufkirchen, DE; Ellens,
Andries, Dr., 81735 München, DE; Huber, Günter,
85276 Pfaffenhofen, DE; Zwaschka, Franz, Dr.,
85737 Ismaning, DE; Kobusch, Manfred, 81739
München, DE; Jermann, Frank, Dr., 81739
München, DE; Ostertag, Michael, Dr., 81549
München, DE; Rossner, Wolfgang, Dr., 83607
Holzkirchen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Lumineszenz-Konversions-LED**

⑤⑦ Lumineszenz-Konversions-LED, die primär Strahlung
im Bereich zwischen 370 bis 430 nm des optischen Spek-
tralbereichs emittiert (Peakwellenlänge), wobei diese
Strahlung unter Zuhilfenahme eines Leuchtstoffs aus ei-
ner der drei Tabellen in längerwellige Strahlung konver-
tiert wird.

DE 100 36 940 A 1

[0001] Die Erfindung geht aus von einer Lumineszenz-Konversions-LED gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich insbesondere um eine im Sichtbaren oder Weißen emittierenden Lumineszenz-Konversions-LED auf der Basis einer primär im nahen UV emittierenden LED.

Stand der Technik

[0002] LEDs, die weißes Licht abgeben, werden derzeit vorwiegend durch die Kombination einer im Blauen bei etwa 460 nm emittierenden Ga(In)N-LED und eines gelb emittierenden YAG:Ce³⁺-Leuchtstoffs erzeugt (US 5 998 925 und EP 862 794). Allerdings sind diese Weißlicht-LEDs für Zwecke der Allgemeinbeleuchtung wegen ihrer schlechten Farbwiedergabe aufgrund fehlender Farbkomponenten (vor allem der Rot-Komponente) nur eingeschränkt zu gebrauchen. Statt dessen wird auch versucht, primär blau emittierende LEDs mit mehreren Leuchtstoffen zu kombinieren um die Farbwiedergabe zu verbessern, siehe WO 00/33389 und WO 00/33390.

[0003] Grundsätzlich ist außerdem bekannt, weiß emittierende LEDs auch mit sogenannten organischen LEDs zu realisieren oder durch Zusammenschalten monochromer LEDs mit entsprechender Farbmischung. Meist wird eine UV LED (Emissionsmaximum zwischen 300 und 370 nm) verwendet, die mittels mehrerer Leuchtstoffe, meist drei, die im roten, grünen und blauen Spektralbereich emittieren (RGB-Mischung) in weißes Licht umgewandelt werden (WO 98 39 805, WO 98 39 807 und WO 97 48 138). Als blaue Komponente sind als anorganische Leuchtstoffe BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ oder ZnS:Ag⁺ bekannt; als blaugrüne Komponente ZnS:Cu⁺, oder (Zn,Cd)S:Cu⁺, oder ZnS:(Al,Cu)⁺; als rote Komponente Y₂O₃S:Eu²⁺. Außerdem wird eine Reihe organischer Leuchtstoffe empfohlen.

[0004] Dieser Stand der Technik hat einige bedeutende Nachteile hinsichtlich der Energieeffizienz der Leuchtstoffe und/oder der Stabilität der Leuchtstoffe und/oder Beschränkungen hinsichtlich der geometrischen Dimensionen.

[0005] Für weiß emittierende Quellen von hoher Lichtqualität mit kleinen Dimensionen oder als Hintergrundbeleuchtung von z. B. LCDs sind Leuchtstofflampen und Glühlampen wenig geeignet. OLEDs sind dazu zwar besser geeignet, allerdings ist die UV-Beständigkeit von organischen Leuchtstoffen im Vergleich zu anorganischen Leuchtstoffen schlechter. Außerdem sind die Herstellkosten höher. Blaue LEDs mit dem Leuchtstoff YAG:Ce³⁺ (und davon abgeleiteten Granaten) sind prinzipiell ebenfalls geeignet, jedoch bestehen Nachteile in der Farborteneinstellung: Nur in beschränkter Weise kann der Farbort derart gewählt werden, dass weißes Licht entsteht, das eine gute Farbwiedergabe ermöglicht, da der weiße Farbeindruck primär durch die Mischung blauen LED-Lichtes und gelben Leuchtstoff-Lichtes entsteht. Der Nachteil von Leuchtstofflampen und UV-(O)LEDs besteht darin, dass UV-Energie in sichtbares Licht mit einer schlechten Energieeffizienz umgewandelt wird: UV-Strahlung (in Leuchtstofflampen 254 und 365 nm; in UV LEDs 300–370 nm) einer Wellenlänge von z. B. 254 nm wird umgewandelt in Licht mit einer Wellenlänge von 450–650 nm. Das bedeutet einen Energieverlust von 40 bis 60% bei einer theoretischen Quanteneffizienz von 100%.

[0006] Organische Leuchtstoffe sind im allgemeinen schwieriger herzustellen als anorganische Leuchtstoffe, und sind darüber hinaus im allgemeinen zu instabil, um in Lichtquellen hoher Lebensdauer (z. B. über 30.000 Stunden) ein-

[0007] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Lumineszenz-Konversions-LED gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, die sich durch hohe Effizienz auszeichnet.

[0008] Diese Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

[0009] Die Erfindung ist besonders vorteilhaft im Zusammenhang mit der Entwicklung einer im Sichtbaren bzw. Weißen emittierenden LED. Diese LED kann hergestellt werden durch Kombination einer im nahen UV oder sehr kurzwelligem blaues Licht (hier zusammenfassend als "kurzwellig" bezeichnet) emittierenden LED mit einer Emissionswellenlänge zwischen 370 und 430 nm und mindestens einem der unten angeführten Leuchtstoffe, der die Strahlung der LED ganz oder teilweise absorbiert und selbst in Spektralbereichen emittiert, deren additive Mischung mit dem Licht der LED und/oder anderen Farbstoffe weißes Licht mit guter Farbwiedergabe oder Licht mit einem gewünschten Farbort ergibt. Je nach Anwendung kann ein einziger Leuchtstoff mit den erfindungsgemäßen Eigenschaften ausreichen. Evtl. kann er auch mit einem oder mehreren anderen erfindungsgemäßen Leuchtstoffen oder Leuchtstoffen anderer Klassen, beispielsweise vom Typ YAG:Ce, kombiniert werden. Das blaue Licht der LED ist hier nicht direkt nutzbar, im Gegensatz zum Stand der Technik, der längerwelliges Blau (430 bis 480 nm) verwendet, sondern eignet sich nur zur primären Anregung der Leuchtstoffe.

[0010] Eine primäre Strahlungsquelle, deren Emission viel näher an der Wellenlänge liegt, bei der die Leuchtstoffe emittieren, kann die Energieeffizienz erheblich steigern. Bei einer Quelle, die bei 400 nm emittiert, reduziert sich zum Beispiel der Verlust schon auf 12 bis 39%.

[0011] Das technische Problem liegt in der Entwicklung und Produktion ausreichend effizienter Leuchtstoffe, die im spektralen Bereich zwischen 370 nm und 430 nm anregbar sind und gleichzeitig ein passendes Emissionsverhalten zeigen.

[0012] Um eine farbige oder weiße LED zu realisieren, wird ein erfindungsgemäßer Leuchtstoff, evtl. in Verbindung mit einem oder mehreren anderen Leuchtstoffen mit einem möglichst transparenten Bindemittel kombiniert (EP 862 794). Der Leuchtstoff absorbiert das Licht der UV/Blau-Licht emittierenden LED ganz oder teilweise und emittiert es in anderen Spektralbereichen wieder breitbandig, so dass eine Gesamtemission mit gewünschtem Farbort entsteht. Bisher gibt es kaum Leuchtstoffe, die diese Anforderungen so gut erfüllen wie die hier beschriebenen Leuchtstoffe. Sie zeigen eine hohe Quanteneffizienz (um 70%) und gleichzeitig eine spektrale Emission, die aufgrund der Empfindlichkeit des Auges als hell empfunden wird. Der Farbort lässt sich in einem weiten Bereich einstellen. Zu den Vorteilen dieser Leuchtstoffe zählen außerdem seine relativ leichte, umweltschonende Herstellbarkeit, seine Ungiftigkeit und seine relativ hohe chemische Stabilität.

[0013] Die Erfindung betrifft insbesondere eine Lumineszenz-Konversions-LED (light emitting diode), die besonders spezifisch gewünschte Farbtöne erzeugt (beispielsweise Magenta) oder die beispielsweise weißes Licht erzeugt, indem eine primär UV emittierende Strahlung mittels mehrerer Leuchtstoffe in Weiß konvertiert wird: entweder durch Mischung der sekundären Strahlung eines blau und gelb emittierenden Leuchtstoffs oder insbesondere durch

RGB-Mischung aus drei Leuchtstoffen die rot, grün und blau emittieren. Für besonders hohe Anforderungen an die Farbwiedergabe können auch mehr als drei Leuchtstoffe kombiniert werden. Zu diesem Zweck kann auch einer der erfindungsgemäß eingesetzten Leuchtstoffe mit anderen, bereits für diese Verwendung bekannten Leuchtstoffen wie beispielsweise SrS:Eu oder YAG:Ce kombiniert werden.

[0014] Als primär kurzwellig emittierende LED eignet sich insbesondere eine Ga(In,Al)N-LED , aber auch jeder andere Weg zur Erzeugung einer kurzwelligen LED mit einer primären Emission im Bereich 370 bis 430 nm.

[0015] Die Erfindung erweitert die spektrale Emissionsscharakteristik von LEDs indem über den gegenwärtigen Kenntnisstand hinaus weitere Leuchtstoffe und deren Mischungen Anwendung finden (siehe Tab. 1 bis 3). Dabei kann die Auswahl der angewendeten Leuchtstoffe und Mischungen hiervon so getroffen werden, das neben farbechten Weiß auch andere Mischfarben mit breitbandiger Emission erzeugt werden. Generell wird das emittierte Licht der LED von der Mischung, die Leuchtstoffe enthält, absorbiert. Diese Mischung ist entweder direkt auf der LED aufgebracht oder in einem Harz oder Silikon dispergiert oder aufgebracht auf einer transparenten Scheibe über einer LED oder aufgebracht auf einer transparenten Scheibe über mehreren LEDs.

[0016] Der erfinderische Schritt besteht darin, dass durch die Verwendung von LEDs mit Emissionswellenlängen zwischen 370 und 430 nm (unsichtbar oder kaum sichtbares tiefblau) und die Verwendung von Leuchtstoffen, die unten aufgelistet sind, eine verbesserte spektrale Anpassung der LED-Emission ermöglicht wird und beliebige Farborte einstellbar werden, mit einer höheren Energieeffizienz als mit den konventionellen LEDs.

[0017] Anorganische Leuchtstoffe, die relativ langweilig anregbar sind, sind derzeit kaum bekannt. Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, dass es eine Anzahl von anorganischen Leuchtstoffen gibt, die geeignet sind, um mit Strahlung einer Peak-Emissions-Wellenlänge von 370–430 nm noch effizient angeregt zu werden. Typische Halbwertsbreiten liegen bei 25 nm bis 50 nm. Die Absorption der Leuchtstoffe kann durch die gewählten Strukturparameter und chemische Zusammensetzung gesteuert werden. Solche Leuchtstoffe haben alle eine relativ kleine Bandlücke (typisch etwa 3 eV) oder sie haben ein starkes Kristallfeld für das Ion, welches das von der LED emittierte UV/Blau-Licht um 400 nm absorbiert.

[0018] Abhängig von der gewählten Lumineszenzwellenlänge der LED (370–430 nm) und abhängig von der gewünschten Farbwiedergabe und/oder dem gewünschten Farbort können bestimmte Kombinationen von Leuchtstoffen in der Leuchtstoffmischung gewählt werden. Die am besten geeignete Leuchtstoffmischung ist somit vom gewählten Ziel (Farbwiedergabe, Farbort, Farbtemperatur) und der vorhandenen LED-Emissionswellenlänge abhängig.

[0019] Jeder Leuchtstoff, der die oben erwähnten Bedingungen erfüllt, ist im Prinzip geeignet für die Anwendung. Leuchtstoffe, die effizient emittieren und im Gebiet von 370–430 nm effizient anregbar oder zumindest teilweise anregbar sind, sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Tab. 1 beschreibt geeignete blaue Leuchtstoffe, Tab. 2 geeignete grüne Leuchtstoffe und Tab. 3 geeignete rote Leuchtstoffe. Damit ist es erstmals möglich, LEDs mit hoher Effizienz herzustellen, die auf einer kurzwellig emittierenden Diode basieren, die mehrere Leuchtstoffe anregt.

Tabelle 1

Blau emittierende Leuchtstoffe

- 5 $(\text{Ca,Sr,Ba})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl}):\text{Eu}^{2+}$ jedoch nicht Sr in Alleinstellung mit Cl allein
 $(\text{Ca,Ba,Sr})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$
 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Br}_6:\text{Eu}^{2+}$
 $\text{Ba}_{1,29}\text{Al}_{12}\text{O}_{19,29}:\text{Eu}^{2+}$
 10 $\text{YSiO}_2\text{N}:\text{Ce}^{3+}$
 $(\text{Sr,Ba})_2\text{Al}_6\text{O}_{11}:\text{Eu}^{2+}$
 $(\text{Ba,Sr})_2(\text{Mg,Ca})\text{BO}_3:\text{Eu}^{2+}$
 $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$
 $\text{Ba}_{0,57}\text{Eu}_{0,09}\text{O}_{0,34}\text{Al}_{11,11}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$
 15 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ sowie $(\text{Ba,Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ jedoch nicht Ba in Alleinstellung;
 $(\text{Ca,Sr})(\text{La,Y})\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$

Tabelle 2

Grün. (und Blau grün) emittierende Leuchtstoffe

- 20 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$
 $(\text{Sc,Y,Gd,Lu})\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ jedoch nicht Y in Alleinstellung
 25 $(\text{Y,Gd,Lu})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$
 $(\text{Zn,Mg,Ca,Sr,Ba})(\text{Al,Ga,In})\text{S}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ nur in koaktivierter Form
 $(\text{Zn,Mg,Ca,Sr,Ba})(\text{Al,Ga,In})\text{S}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$
 30 $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$
 $\text{Ba}_{0,82}\text{Al}_{12}\text{O}_{18,82}:\text{Eu}^{2+}$
 $\text{Ba}_{0,82}\text{Al}_{12}\text{O}_{18,82}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$
 $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}:\text{Ce}^{3+}$
 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$
 35 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$
 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$
Strontiumborophosphate: Eu^{2+}
 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Tb}^{3+}$
 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}$
 40 $(\text{Ca,Ba,Ca})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$

Tabelle 3

Rot (Orangerot bis Tieftrot) emittierende Leuchtstoffe

- 45 $(\text{Y,Gd,Lu})_2\text{O}_2\text{S}(\text{Se,Te}):\text{Eu}^{3+}$ wobei die Lanthanidenstelle nicht von Y allein besetzt ist.
 $(\text{Y,La,Gd,Lu})_2\text{O}_2(\text{S,Se,Te}):\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$, wobei die Lanthanidenstelle nicht von Y allein besetzt ist.
 50 $(\text{Y,La,Gd,Lu})_2(\text{W,Mo,Te})\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$
 $(\text{Y,La,Gd,Lu})_2(\text{W,Mo,Te})\text{O}_6:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$
 $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Ag}^+$
 $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_7\text{O}_{38}\text{F}_{10}:\text{Mn}^{4+}$
 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$

Beschreibung von Ausführungsbeispielen

- [0020] Bei einer weißen LED wird ein Aufbau ähnlich wie im Stand der Technik beschrieben verwendet (siehe vorne). Für eine LED auf Basis RGB wird als UV-Diode (primäre Strahlungsquelle) bevorzugt GaN oder GaN oder GaNAlN verwendet. Beispielsweise hat sie eine Peakwellenlänge von 400 nm und eine Halbwertsbreite von 50 nm. Das Diodesubstrat wurde mit einer Suspension aus drei
 60 Leuchtstoffen, je einer ausgewählt aus den Tabellen 1 bis 3, beschichtet und bei etwa 200°C eingebrannt. Damit wird eine Farbwiedergabe von typisch 90 erzielt.

[0021] In einer anderen Ausführungsform wird als pri-

märe Strahlungsquelle ein GaInN-Chip mit Peakemission bei 425 nm und eine Halbwertsbreite von 25 nm verwendet. Der erste Konversions-Leuchtstoff ist aus Tab. 1 ausgewählt. Der zweite Leuchtstoff ist das an sich bekannte YAG:Ce.

5

Patentansprüche

1. Lumineszenz-Konversions-LED, die primär Strahlung im Bereich zwischen 370 bis 430 nm des optischen Spektralbereichs emittiert (Peakwellenlänge), wobei diese Strahlung unter Zuhilfenahme mindestens eines Leuchtstoffs aus einer der drei Tabellen 1 bis 3 in längerwellige, sichtbare Strahlung konvertiert wird. 10
2. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die LED weiße Strahlung emittiert unter Verwendung von drei Leuchtstoffen, je einer aus den drei Tabellen. 15
3. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als primäre Strahlungsquelle eine LED auf Basis von Ga(In,Al)N verwendet wird. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65